

Ti 对 Al-Bi-Sn 难混溶合金凝固组织的影响

杨永辉^{1,2} 张 林¹ 张道琦^{1,2} 郭 晓^{1,2} 王恩刚¹

(1.东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室; 2.东北大学冶金学院)

摘 要 为解决 Al-Bi-Sn 难混溶合金易产生宏观偏析的问题,研究了添加 Ti 元素和提高冷速改善 Al₇₀Bi₁₅Sn₁₅ 合金凝固组织的作用,分析了富 Bi-Sn 弥散相的形态、尺寸与宏观偏析。结果表明,随着凝固冷却速率提高,合金中的富 Bi-Sn 弥散相尺寸细化,宏观偏析减轻;添加 Ti 元素后,Al-Bi-Sn 合金原位生成了棒状的硬质化合物 Al₃Ti,在基体中交错分布,阻碍了 Bi-Sn 弥散相液滴的碰撞凝并,抑制其长大,液滴尺寸细化,且液滴形状由椭圆形转变为圆形。此外,Ti 元素添加还降低了共晶组织凝固温度,同时弥散分布的硬质 Al₃Ti 金属化合物大幅提高了合金的硬度。

关键词 难混溶合金; Al-Bi-Sn; 凝固组织; Ti 元素; 宏观偏析

中图分类号 TG132.3⁺2; TG146.23 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.11.017

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Ti Addition on the Solidification Microstructure of Al-Bi-Sn Immiscible Alloys

Yang Yonghui^{1,2}, Zhang Lin¹, Zhang Daoqi^{1,2}, Guo Xiao^{1,2}, Wang Engang¹

(1.Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Material of Ministry of Education, Northeastern University; 2.School of Metallurgy, Northeastern University)

Abstract: To solve the macrosegregation of Al-Bi-Sn immiscible alloys, the effects of higher cooling rate and Ti addition on the microstructure of Al₇₀Bi₁₅Sn₁₅ alloys were investigated, and the morphology, dimension as well as macrosegregation of Bi-Sn-rich dispersed phase were analyzed. The results indicate that the dimension of Bi-Sn-rich dispersed phase is refined and the macrosegregation is decreased with the increase of cooling rate. After Ti addition, the rod-shaped metallic compound of Al₃Ti is in-situ generated and presents staggered distribution, which retards the collision and inhibits the growth of Bi-Sn dispersed phase droplets. The droplets are refined, and transformed from elliptic shape to round shape. Moreover, Ti addition also reduces solidification temperature of Bi-Sn eutectic structure. Meanwhile, the hardness of Al-Bi-Sn alloy is improved substantially by the dispersed hard compound of Al₃Ti.

Key Words: Immiscible Alloys, Al-Bi-Sn Alloys, Solidification Microsturecture, Ti Element, Macrosegregation

收稿日期:2021-04-14;**修改稿收到日期:**2021-05-13
基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFE0107900);国家自然科学基金资助项目(51674083);国家 111 计划 2.0 资助项目(BP0719037)
第一作者简介:杨永辉,男,1996 年出生,硕士研究生,沈阳(110819),E-mail: dzyyhui@163.com
通信作者:张林,男,1979 年出生,研究员,沈阳(110819),E-mail: zhanglin@epm.neu.edu.cn
引用格式:杨永辉,张林,张道琦,等. Ti 对 Al-Bi-Sn 难混溶合金凝固组织的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(11): 1 410-1 415.
YANG Y H, ZHANG L, ZHANG D Q, et al. Effects of Ti addition on the solidification microstructure of Al-Bi-Sn immiscible alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(11): 1 410-1 415.

[2] LUO Z P, ZHANG S Q, TANG Y L, et al. Quasicrystals in as-cast Mg-Zn-RE alloys[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1993, 28(12): 1 513-1 518.

[3] LIU K, SUN C, WANG Z, et al. Microstructure, texture and mechanical properties of Mg-Zn-Er alloys containing I-phase and W-phasesimultaneously[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 665:76-85.

[4] YANG Y, LIU Y, DING W J, et al. Effects of extrusion on the microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Gd alloy reinforced with quasicrystalline particles[J]. Materials Science and Engineering, 2008, A474: 348-354.

[5] 占维, 胡鹏鹤, 金帆, 等. Sr 对 Mg-Zn-Y 合金组织和力学性能的影响[J].特种铸造及有色合金, 2017, 37(9): 1 034-1 036.

[6] 占维, 金帆, 刘栩瑞, 等. 复合磁场对 Mg₉₃Zn₆Y₁合金凝固组织和力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(3): 309-311.

[7] ZHANG L, JIN F, ZHAN W, et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloy under a steady magnetic field[J]. Materials Science and Technology, 2017, 33(18): 2 197-2 202.

[8] 宋海宁, 袁广银, 王渠东, 等. 耐热 Mg-Zn-Si-Ca 合金的显微组织和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 956-960.

[9] 张帅, 李全安, 朱宏喜, 等. Ca 对 Mg-11Gd-3Y-0.5Zr 合金显微组织和耐蚀性的影响[J]. 材料热处理学报, 2019, 40(8): 17-23.

[10] 宋佩维. Ca 对 Mg-5Al-8Zn-xCa 镁合金显微组织与力学性能的影响[J]. 宇航材料工艺, 2020, 50(5): 31-38.

(编辑:张正贺)

难混溶合金在二元相图中存在一个液-液相不混溶区,当混合均匀的均一熔体凝固过程中通过该温度区间时,熔体分离成两种密度不同且不互溶的液体,发生液-液相变,因此极易出现宏观偏析现象^[1~3]。但同时由于难混溶合金的独特结构,在弥散相均匀分布时会成为具有优良物理、化学性能的材料^[4,5]。难混溶合金可用作自润滑轴瓦材料^[6~8]、电触头材料、超导材料、电子封装材料等^[9]。因此,分析新的制备方法或成分优化解决宏观偏析,使其第二相能够弥散分布,成为难混溶合金实现工业应用的关键。

Al 系难混溶合金是偏晶合金中的一类重要分支,其中包括 Al-Bi^[10~12]、Al-Pb^[13]、Al-In^[14] 合金等,在自润滑材料、电子封装材料等方面具有广泛的应用前景^[15]。目前,制备均质难混溶合金的方法主要有搅拌铸造法、空间微重力法^[16]、快速凝固法^[17]、定向凝固法^[18]和磁场制备法^[19]等,但这些制备方法对于设备要求高且成本高昂,不利于合金的工业化生产。因此,添加组元进行成分优化近几年越来越受到关注。张宏闻等^[20]在 Al-Bi 合金中通过添加 Si、Sn、Pb 作为第三组元,在不同程度上细化了 Bi 颗粒,解决了偏析问题。MAN T N 等^[21,22]在 Al-Bi 合金中添加 Ti 元素和稀土元素 Ce,发现在凝固过程中原位生成 Al_3Ti 和 $CeBi_2$ 颗粒,制备出弥散分布的 Al-Bi 合金,提高了合金硬度和耐磨性能。SUN Q 等^[23]研究了添加 TiC 对 Al-Bi 合金凝固过程的影响,发现随着 TiC 含量增加,富 Bi 相粒子的平均粒径呈现出先增大后减少再保持恒定的趋势;张俊芳等^[9,24]发现 Al-Bi-Sn 难混溶合金在添加 Cu 元素后,Bi 相得到明显细化,合金的共晶反应和偏晶反应温度降低,液相分离温度增高。因此,添加第三组元是制备均质难混溶合金的一种行之有效的办法。

难混溶合金中的弥散相的偏析行为是在扩散长大、Ostwald 熟化、Stokes 沉降、Marangoni 迁移、碰撞凝并等过程的综合作用下产生的,在此过程中降低其运动时间或阻碍其运动行为,将可减小其宏观偏析。针对 Al-Bi-Sn 合金的凝固过程,本课题研究不同冷却速率和添加 1% 的 Ti 对 $Al_{70}Bi_{15}Sn_{15}$ 合金凝固组织的影响,探讨制备均质 Al-Bi-Sn 合金的方法,为难混溶合金的成分优化提供参考。

1 试验方法

采用质量分数为 99.99% 的 Al、99.95% 的 Bi、99.99% 的 Sn 和 99.95% 的 Ti 为原料,分别制备 $Al_{70}Bi_{15}Sn_{15}$ 合金和 $(Al_{70}Bi_{15}Sn_{15})_{99}Ti_1$ 合金。用电子天平将原料按合金的名义成分配制。为防止氧化,在 Ar

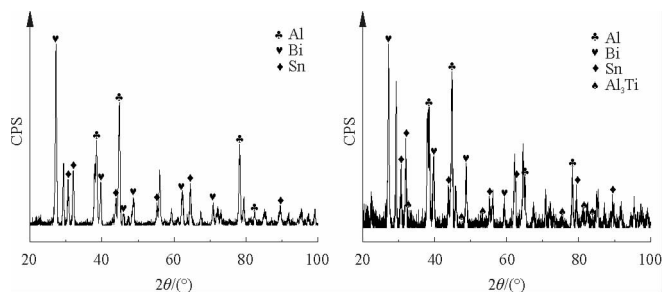
气保护下,将 Al 置于 $\phi 40\text{ mm} \times 120\text{ mm}$ 的高纯石墨坩埚中,用中频感应炉熔炼,待其完全熔化后,再依次放入 Bi、Sn,继续加热到组元互溶温度以上,保温 20 min,在保温过程中对熔体进行机械搅拌,使其充分混合均匀。待熔炼结束,关闭感应炉电源,浇注于不同尺寸的铜模中,得到不同冷却速率的合金试样。 $(Al_{70}Bi_{15}Sn_{15})_{99}Ti_1$ 合金的对照试验在熔炼时先将 Al 和 Ti 加入石墨坩埚中,再依次放入 Bi、Sn,然后进行浇注。对铜模的冷却速率进行估算,1、2、5 mm 厚试样对应冷却速率分别为 715、465、265 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。

将所制备的试样纵向剖开,磨平并机械抛光,用 JSM-6360LV 型场发射扫描电镜分析试样组织,使用扫描电镜内置能谱仪(EDS)测定试样的组元成分,并对微观组织中的 Bi-Sn 弥散相尺寸进行统计分析。使用 FM-700 硬度计进行硬度测试,载荷为 0.5 N,保压时间为 10 s,自上而下选取 6 个不同位置(每个位置选取 10 个点并取均值)。采用 TA DSCQ100 型差式扫描热量仪(DSC)在 Ar 气保护下测量相变温度,加热-冷却循环速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

2 试验结果与讨论

2.1 合金组织成分分析

由 Al-Bi-Sn 三元合金相图可知^[25],合金存在一个液-液相难混溶区,在此区域发生液-液分离反应,三组元之间不发生反应,没有新的金属间化合物产生,三组元之间的相互固溶度较低^[26]。对 $Al_{70}Bi_{15}Sn_{15}$ 合金和 $(Al_{70}Bi_{15}Sn_{15})_{99}Ti_1$ 合金进行 XRD 测试,结果见图 1,可以看出, $Al_{70}Bi_{15}Sn_{15}$ 合金中只存在 Al、Bi、Sn 元素,并无其他相的存在,无金属化合物的产生。 $(Al_{70}Bi_{15}Sn_{15})_{99}Ti_1$ 合金中除检测到 Al、Bi、Sn 外,还存在新的金属化合物 Al_3Ti 。根据 Al-Ti 相图可知^[7],合金熔体在 730 $^{\circ}\text{C}$ 时,Ti 在 Al 基体中的溶解度很低,过饱和的 Ti 在富 Al 基体中原位反应生成 Al_3Ti 。



(a) $Al_{70}Bi_{15}Sn_{15}$ 合金 (b) $(Al_{70}Bi_{15}Sn_{15})_{99}Ti_1$ 合金
图 1 $Al_{70}Bi_{15}Sn_{15}$ 合金和 $(Al_{70}Bi_{15}Sn_{15})_{99}Ti_1$ 合金 XRD 图谱
Fig.1 X-ray patterns of $Al_{70}Bi_{15}Sn_{15}$ alloy and $(Al_{70}Bi_{15}Sn_{15})_{99}Ti_1$ alloy

2.2 合金凝固组织分析

图 2 为 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金和 $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金在不同冷却速率下的凝固组织。微观组织中黑色的相为富 Al 基体,白色区域为富 Bi 与富 Sn 相所组成的共晶组织,两相相互交替排列(见图 2a)。两种合金中,均形成了富 Bi-Sn 共晶相所组成的弥散液滴,液滴中均存在 Al 枝晶(见图 2f、图 2l 方框处)。 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金中液滴形状主要为椭圆形,随着冷却速率下降,Bi-Sn 弥散相的尺寸明显增大。对比 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金顶部与底部的组织可以看出,弥散液滴的尺寸自上而下逐渐增大且存在相互聚集的趋势,在低冷速时底部形成了极粗大的液滴(见图 2f)。添加 Ti 元素后, $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金中的弥散液滴主要为圆形,弥散液滴的尺寸随着冷却速率的下降稍有增大,并且不同高度的凝固组织中弥

散液滴的尺寸变化减小,单位体积内 Al 基体中 Bi-Sn 液滴的体积占比明显增加,宏观偏析相较无 Ti 的合金显著减轻。Al、Bi、Sn 三组元之间存在着一定的互溶度,随着合金温度降低,溶解于 Bi-Sn 共晶液滴中的 Al 元素析出,因此在弥散相液滴中可以观察到 Al 枝晶的存在。难混溶合金在凝固过程中,弥散相液滴受到重力的作用产生 Stokes 运动,在温度场下受到界面张力作用产生 Marangoni 对流,随着尺寸增大,两种运动所产生的偏聚和粗化会更明显。添加 Ti 元素后,由于针状 Al_3Ti 的生成,在物理空间上将合金熔体分割成不同的区域,密集分布的 Al_3Ti 相阻碍了基体的流动,抑制了液滴运动过程中的运动和碰撞凝并,导致液滴尺寸变小,数量变多。同时,由于运动速度下降,悬浮于基体中位置稳定的液滴形状更趋于转变为圆形。

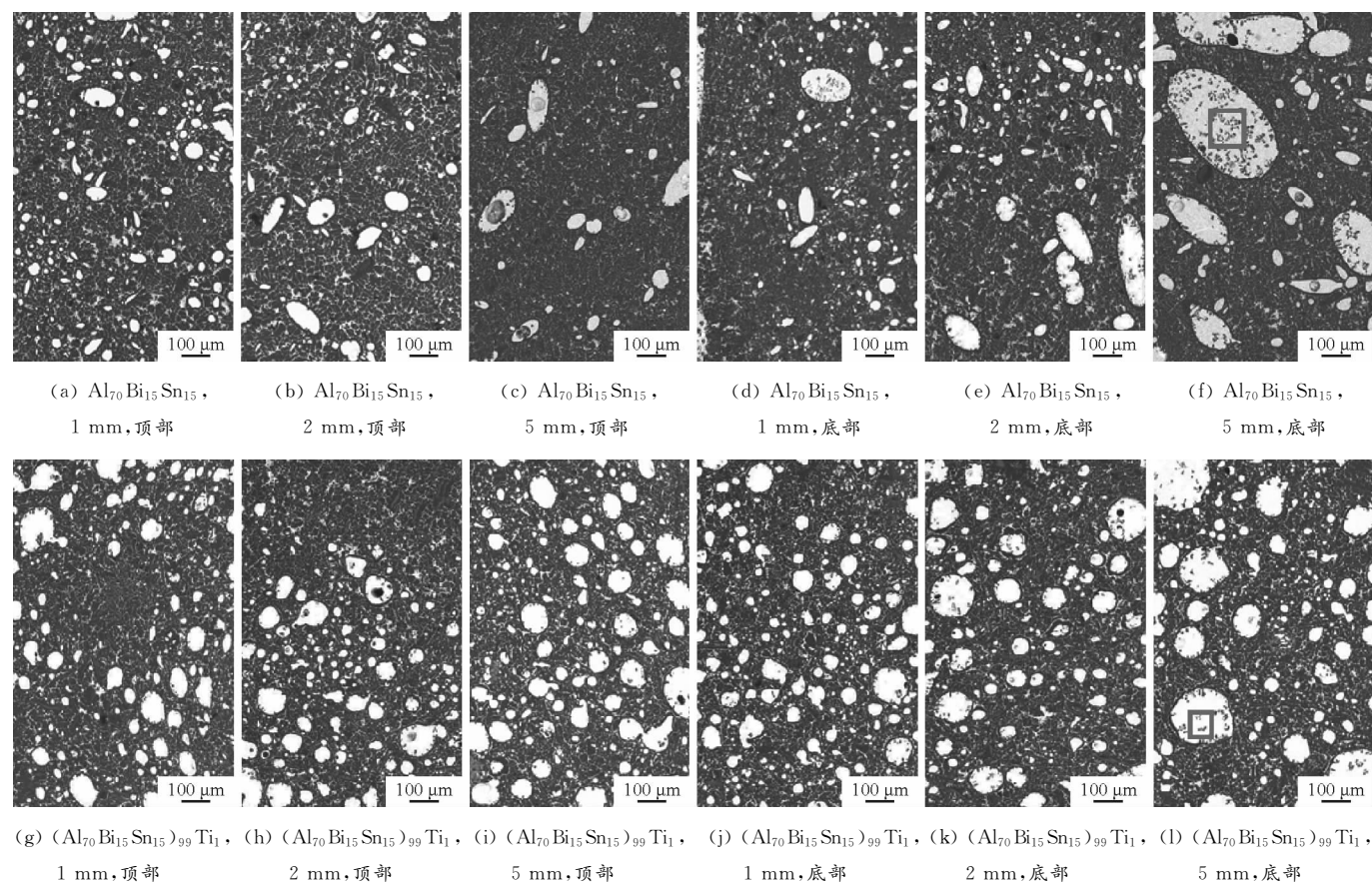


图 2 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金和 $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金在不同冷却速率及不同高度下的凝固组织

Fig.2 Solidification structure of $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ and $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ alloys with different cooling rates at various heights

图 3 为 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金和 $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金凝固组织及 EDS 分析结果。可以看出, $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金基体以 Al 为主,其含有 98.17% 的 Al,内核以 Bi-Sn 共晶为主,其中含有 55.41% 的 Sn 和 38.42% 的 Bi。 $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金基体中虽然已经可以检测到 Ti 元素的存在,但主要成分仍以 Al 元素为主,其含量为 93.34%,内核以 Bi-Sn 共晶为主,其含有 26.57% 的 Sn

和 65.84% 的 Bi,EDS 结果表明灰色棒状物为 Al_3Ti ,其含有 75.39% 的 Al 和 24.61% 的 Ti,摩尔比约为 3 : 1,推测其为 Al_3Ti 相,与 XRD 测试结果一致。

图 4 为添加 Ti 前后弥散液滴尺寸的概率密度分布统计结果,其中细实线为据此拟合的概率密度偏态分布曲线。添加 Ti 前后的概率密度最大点分别为 $9\ \mu\text{m}$ 和 $5\ \mu\text{m}$ 。 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金的弥散液滴粒径范围主要集中在

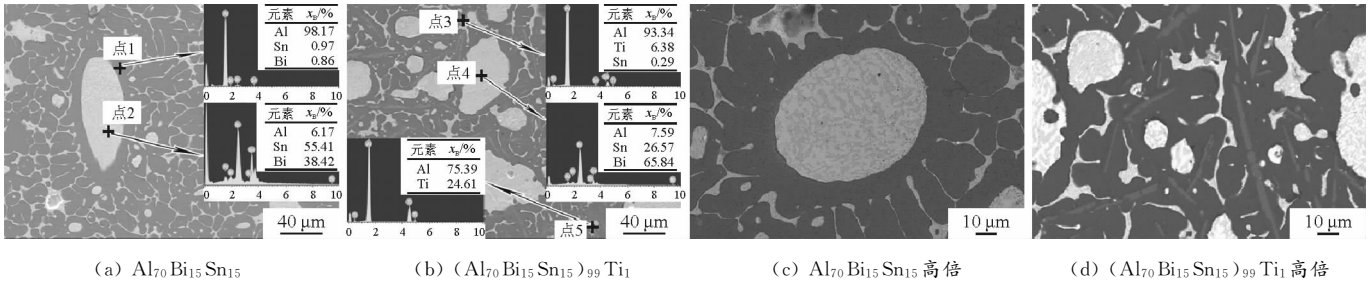


图 3 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金和 $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金 SEM 图和 EDS 分析

Fig.3 SEM images and EDS analysis of $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ and $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ alloy

于 $7\sim 21\text{ }\mu\text{m}$,其占比达到 88.91%。添加 Ti 后, $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金的弥散液滴粒径范围则主要集中在 $3\sim 13\text{ }\mu\text{m}$,其占比达到 90.26%。由此可见,添加 Ti 后合金中液滴尺寸趋向于小尺寸集中,液滴均匀且细小,单位体积内的 Bi-Sn 液滴数量增多。由图 4 可知,合金的液滴尺寸分布呈现单峰的偏态分布,未出现明显的其他峰值, $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金的峰值出现在 $9\text{ }\mu\text{m}$ 处,而 $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金的第一峰值出现在 $5\text{ }\mu\text{m}$ 处,由于大尺寸液滴较少,未出现明显的第二峰。

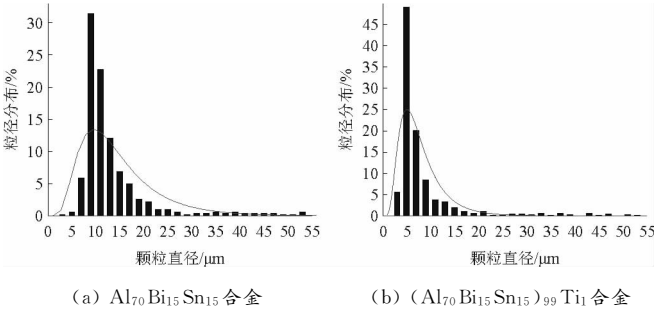


图 4 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金和 $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金组织中弥散液滴粒径分布

Fig.4 Grain size distribution of dispersed droplets in $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ alloy and $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ alloy

2.3 合金硬度测试

图 5 为 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金和 $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金试样不同高度处的硬度。1 mm 的 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金与 $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金整体硬度分布较为均匀,其硬度(HV)范围分别为 $31.65\sim 34.67$ 和 $36.30\sim 39.78$,表明试样中没有产生明显的宏观偏析。5 mm 的 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金与 $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金试样底部均为 Bi-Sn 共晶,其硬度(HV)相差不大,分别为 25.61 和 27.1,合金试样上中部硬度值较大,其硬度(HV)范围分别为 $28.26\sim 31.22$ 和 $33.1\sim 37.69$,表明合金出现了一定的重力偏析。由此可见,添加 Ti 元素后,由于硬质金属化合物 Al_3Ti 的形成,使得合金各尺寸的硬度明显增高,硬度(HV)最高值达到 39.78。 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金和 $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金在试样底部硬度出现跳跃式下降的现象(见图 5),原因在于 Bi-Sn 共晶的硬度较小,

因此 Bi-Sn 液滴在底部的偏聚或分层,会降低试样下部的硬度。而添加 Ti 后, $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金的宏观偏析得到抑制,因此合金不同厚度的硬度值相差较小。

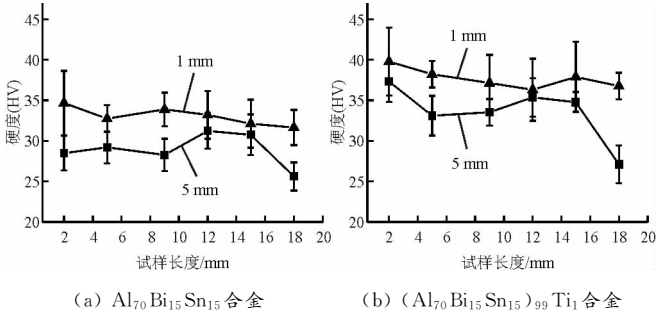


图 5 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金和 $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金的显微硬度

Fig.5 Microhardness of $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ alloy and $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ alloy

3 结果讨论与分析

3.1 合金凝固过程及分析

图 6 为 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金在不同冷却速率下凝固过程示意图。当合金温度处于液相不混溶区温度以上时, Al-Bi-Sn 合金为均一的合金熔体,随着合金熔体的温度下降到难混溶区时,均一的合金熔体分离成两种不互溶

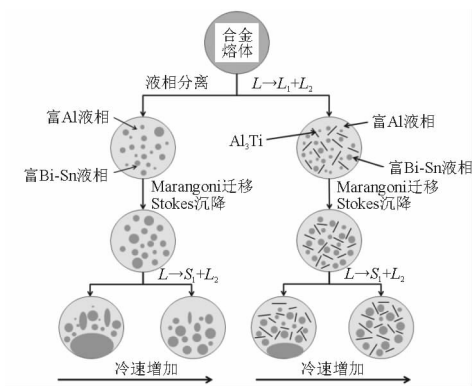


图 6 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金和 $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金在不同冷却速率下的凝固过程示意图

Fig.6 Schematic diagram of solidification process of $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ alloy and $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ alloy at different cooling rates

的液相。熔体内部 Bi-Sn 液滴在 Stokes 沉降和 Marangoni 迁移作用下,弥散相液滴凝固过程中不断碰撞凝并,形成宏观偏析乃至分层现象。添加 Ti 元素后,形成金属化合物 Al_3Ti 均匀分布于 Al 基体中,均匀分布的 Al_3Ti 把熔体割裂,阻碍了 Bi-Sn 液滴的碰撞凝并和聚集长大,使得 Bi-Sn 共晶液滴的尺寸变小、数量变多且分布更加均匀。

3.2 Ti 元素对于合金性能的影响机制

Al_3Ti 作为硬质金属化合物,可以有效地提高合金的硬度,且由于其以长针状的形式存在,对于合金的耐磨性能也有一定的提高。其析出强化可以用 Orowan 公式^[27]表示为:

$$\sigma_{\text{Orowan}} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)^{\frac{1}{2}}\lambda} \ln(D/r_0) \quad (1)$$

式中, σ_{Orowan} 为界面能; b 为柏氏矢量; G 为剪切模量; ν 为泊松比; λ 为析出相的间距; D 为析出相的平均尺寸; r_0 为位错的中心半径。由式(1)可知,析出相的尺寸越大,数量越多,合金的屈服强度增加越快,越有利于合金硬化效果的提高。析出相会阻碍位错运动,根据位错理论,位错要通过析出相时,只能从两个粒子间弯曲过去,从而形成了位错环,引起位错增殖,阻止位错源放出位错,强化基体,提高了合金硬度。此外,由于弥散的硬质金属化合物 Al_3Ti 本身硬度较高,合金作为其与基体的混合物,也提高了合金的硬度。

当 Ti 的添加量增加时,溶解于基体中的 Ti 还会对熔体粘度产生影响。合金熔体凝固过程比较复杂,粘度可以用 Moelwyn-Hughes 模型表示为^[28]:

$$\eta = (X_1\eta_1 + X_2\eta_2)(1 - \frac{2H_m}{RT}) \quad (2)$$

式中, η_1 和 η_2 分别为纯溶剂和溶质的粘度; X_1 和 X_2 分别为纯溶剂各溶质在溶液中的摩尔分数; R 为气体常数; H_m 为两组元的混合热。BATTEZZATI L 等^[29]的数据估算 Al、Bi、Sn、Ti 4 种元素在难混溶区温度范围内的粘度,以 1 000 °C 为例,其粘度分别为 1.08、0.97、1.03、121.17 mPa·s。由式(2)可知,由于同温度下 Ti 的粘度显著高于其他 3 种元素,当 Ti 作为溶质添加后,将大幅提高合金的粘度。

Al_3Ti 金属化合物的产生,也导致金属熔体的粘度高于纯金属粘度,合金熔体的流动性变差。熔体粘度和原位生成相的体积分数满足下式^[30]:

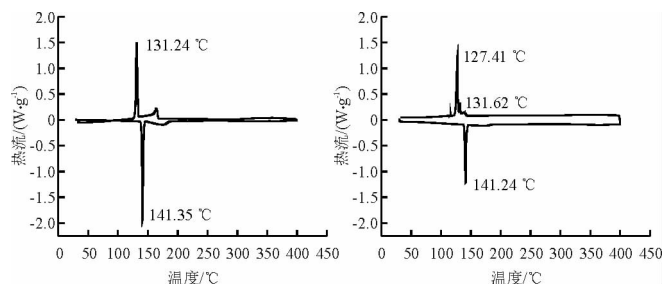
$$\eta_c = \eta_m(1 + 2.5V_p + 10.25V_p^2) \quad (3)$$

式中, η_c 为复合材料的动力粘度; η_m 为基体的动力粘度; V_p 为原位生成相的体积分数。随着原位生成相 Al_3Ti 的生成量增加,熔体粘度增加,导致流动性变差,

抑制了 Bi-Sn 共晶液滴的流动沉降。

3.3 合金相变行为分析

图 7 为 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金和 $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金的 DSC 测试结果。 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金加热曲线在 141.35 °C 处出现了一个吸热峰值,与 Bi-Sn 共晶温度 138 °C 相近。由于三组元之间并没有金属化合物产生^[22],结合 XRD、EDS 分析和共晶组织形成过程,可以确定吸热峰值对应于 Bi-Sn 共晶的逆反应,在此温度下 Bi-Sn 共晶组织开始熔化。在冷却曲线上,峰值温度为 131.24 °C,其相对于加热峰值相对滞后,其主要原因是由过冷引起的; $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金 DSC 测试曲线,同样可以观察到由于过冷度的影响,冷却曲线峰值(127.41 °C)相比加热曲线峰值(141.24 °C)出现了滞后现象,但是其冷却曲线相比于加热曲线在共晶凝固温度峰值前出现了一个小的峰值(131.62 °C),通过分析 Al-Ti 二元合金相图^[25],可知在合金原位生成的 Al_3Ti 相随着温度的降低由较为稳定的状态转化为较为活跃的 $\alpha\text{-Al}_3\text{Ti}$,且与 Al 形成一种伪共晶体即 $\text{Al} + \alpha\text{-Al}_3\text{Ti}$,导致 $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金冷却曲线出现一个伪共晶体凝固小峰值。由此可知,添加 Ti 元素后,对 Bi-Sn 液滴升温时共晶组织熔化温度几乎没有影响,但是会使得共晶组织凝固温度稍降低。



(a) $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金 (b) $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金
图 7 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金和 $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金核壳型
颗粒加热-冷却循环 DSC 曲线

Fig.7 Heating-cooling cycle DSC curves of $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ alloy and $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ alloy core-shell particles

4 结 论

(1) $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金和 $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金,均存在液相分离现象, $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金中则产生针状的金属化合物 Al_3Ti 。

(2) 随着冷却速率上升, $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金与 $(\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15})_{99}\text{Ti}_1$ 合金中弥散液滴尺寸均细化,宏观偏析减轻;添加 Ti 以后针状的 Al_3Ti 均匀分布在基体中,阻碍了 Bi-Sn 液滴的碰撞凝并,液滴尺寸显著减小,且液滴形状由椭圆形转变为圆形。

(3)因为 Ti 添加生成了较硬的 Al_3Ti 化合物,同时 Al_3Ti 颗粒产生了 Orowan 强化作用,使 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{15}\text{Sn}_{15}$ 合金的硬度得到提高;添加 Ti 以后,对 Bi-Sn 液滴升温时共晶组织熔化温度几乎没有影响,但是会使得共晶组织凝固温度稍降低。

参 考 文 献

- [1] 郭景杰,崔红保,苏彦庆,等. 难混溶合金及其制备技术研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2004(1): 1-8.
- [2] 张宏闻,洗爱平. Al-Bi 偏晶合金的控制铸造技术探索[J]. 金属学报, 1999, 35(11): 1 187-1 190.
- [3] 刘源,郭景杰,贾均. 偏晶合金液-液相分离机制和均质偏晶合金的制备方法[J]. 铸造, 2000, 49(1): 11-16.
- [4] KABAN I, KÖHLER M, RATKE L, et al. Phase separation in monotectic alloys as a route for liquid state fabrication of composite materials[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(24): 8 360-8 366.
- [5] 杨森,梁文心,贾均. 偏晶系 Al-Bi 合金的自生复合行为[J]. 铸造, 2000, 49(12): 887-889.
- [6] FANG F, ZHU M, DENG H Q, et al. Self-diffusion of Al and Pb atoms in Al-Pb immiscible alloy system[J]. Materials Science & Engineering, 2004, B108(3): 253-257.
- [7] 满田圀,张林,项兆龙,等. 添加 Ti 对 Al-Bi 难混溶合金组织和性能的影响[J]. 物理学报, 2018, 67(3): 169-175.
- [8] 康智强,张煜博,杨雪,等. Al-Bi 过偏晶合金凝固过程中富 Bi 相分布规律研究[J]. 材料导报, 2018, 32(4): 598-601.
- [9] 张俊芳,张曙光. Al-Bi-Sn-(Cu)难混溶合金颗粒的核壳组织[J]. 热加工工艺, 2015, 44(24): 110-112.
- [10] 何杰,赵九洲,王晓峰,等. Al-Bi 难混溶合金快速连续凝固的实验研究[J]. 金属学报, 2006, 42(1): 67-72.
- [11] 杨志增,孙倩,赵九洲. Al-Bi 偏晶点成分合金定向凝固过程研究[J]. 金属学报, 2014, 50(1): 25-31.
- [12] 黎旺,孙倩,江鸿翔,等. Al-Bi 合金凝固过程及微合金化元素 Sn 的影响[J]. 金属学报, 2019, 55(7): 831-839.
- [13] 康智强,张煜博,杨雪,等. 弥散相含量对 Al-Pb 偏晶合金凝固过程影响的数值分析[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(1): 34-37.
- [14] GANCARZ T, PSTRUŚ J, FIMA P, et al. Thermal properties and wetting behavior of high temperature Zn-Al-In solders[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2012, 21(5): 599-605.
- [15] 赵九洲,江鸿翔. 偏晶合金凝固过程研究进展[J]. 金属学报, 2018, 54(5): 73-91.
- [16] WANG W L, WU Y H, LI L H, et al. Homogeneous granular microstructures developed by phase separation and rapid solidification of liquid Fe-Sn immiscible alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 693: 650-657.
- [17] 高卡,郭晓琴,张锐. Co-Cu-Pb 三元合金的快速凝固组织及电学性能研究[J]. 机械工程学报, 2017, 53(18): 99-105.
- [18] BRIT O, CRYSTOPHE R, DIA S, et al. Monotectic Al-Bi-Sn alloys directionally solidified: Effects of Bi content, growth rate and cooling rate on the microstructural evolution and hardness[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015, 653: 243-254.
- [19] ZHANG L, MAN T N, HUANG M H, et al. Numerical simulation of droplets behavior of Cu-Pb immiscible alloys solidifying under magnetic field[J]. Materials, 2017, 10(9): 1 005-1 020.
- [20] 张宏闻,洗爱平. 第三组元对 Al-Bi 偏晶合金凝固组织的影响[J]. 金属学报, 2000, 36(4): 347-350.
- [21] MAN T N, ZHANG L, XU N K, et al. Effect of rare-earth Ce on macrosegregation in Al-Bi immiscible alloys[J]. Metals, 2016, 6(8): 177-187.
- [22] 满田圀,张林,项兆龙,等. Al-Bi-Ce-Cu 难混溶合金的凝固组织和耐磨性[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(12): 142-146.
- [23] SUN Q, JIANG H X, ZHAO J Z, et al. Microstructure evolution during the liquid-liquid phase transformation of Al-Bi alloys under the effect of TiC particles[J]. Acta Materialia, 2017, 129: 321-330.
- [24] 张俊芳,王予津,卢温泉,等. $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{11}\text{Sn}_{19}$ 合金颗粒的核壳组织[J]. 金属学报, 2013, 29(4): 457-463.
- [25] DAI R, ZHANG J F, ZHANG S G, et al. Liquid immiscibility and core-shell morphology formation in ternary Al-Bi-Sn alloys[J]. Materials Characterization, 2013, 81: 49-55.
- [26] GRÖBNER J, MIRKOVI D, SCHMID-FETZER R. Monotectic four-phase reaction in Al-Bi-Zn alloys[J]. Acta Materialia, 2005, 53(11): 3 271-3 280.
- [27] NIE J F. Effects of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in magnesium alloys[J]. Scripta Materialia, 2003, 48(8): 1 009-1 015.
- [28] WU M, LI J. Estimation of the viscosities of melt for Sn-based ternary lead-free solder alloys[J]. Philosophical Magazine, 2019, 99(20): 1-14.
- [29] BATTEZZATI L, GREER A L. The viscosity of liquid metals and alloys[J]. Acta Metallurgica, 1989, 37(7): 1 791-1 802.
- [30] LLOYD D J. The solidification microstructure of particulate reinforced aluminium/SiC composites [J]. Composites Science & Technology, 1989, 35(2): 159-179.

(编辑:栗万仲)

诺贝丽斯在华建立汽车用铝闭路循环回收系统

近日,诺贝丽斯与江苏省镇江市签署协议,投资 3.75 亿美元用于其镇江工厂铝压延及回收产能的扩建,并将在华建立首个汽车用铝闭路循环回收系统,赋能交通运输可持续发展。诺贝丽斯是世界上最大的汽车铝板供应商,此次协议的正式签署标志着诺贝丽斯镇江工厂具备了以轻量化、可持续的铝材产品更好服务亚洲汽车市场的能力。协议内容包括将投资 3.75 亿美元扩建热轧生产线、新增冷轧机,并在中国建立首个汽车用铝闭路循环回收系统。在华首个汽车用铝闭路循环回收系统的建立更将为中国达成“力争 2030 年前实现碳达峰、2060 年前实现碳中和”的目标贡献力量。

(摘自中国有色金属报)